

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-216356

(43)公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
B 0 1 J 20/02		B 0 1 J 20/02 Z
41/10		41/10
C 0 2 F 1/42		C 0 2 F 1/42 G
1/62		1/62 Z

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平10-34211	(71)出願人	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22)出願日	平成10年(1998) 1月30日	(72)発明者	春日 文則 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内
		(72)発明者	山本 則幸 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(54)【発明の名称】 アンチモン用吸着剤

(57)【要約】

【課題】汚泥が発生せず、簡単な操作によりアンチモン含有排水からSbを分離・回収できる吸着剤を提供する。

【解決手段】金属含水酸化物、金属複水酸化物又は金属複水酸化物の焼成物から選ばれる陰イオン交換性無機イオン交換体からなるアンチモン用吸着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】陰イオン交換性無機イオン交換体からなるアンチモン用吸着剤。

【請求項2】陰イオン交換性無機イオン交換体が金属含水酸化物、金属複水酸化物又は金属複水酸化物の焼成物であることを特徴とする請求項1記載のアンチモン用吸着剤。

【請求項3】ヒドロゾル又は粘土鉱物の少なくとも一種及び請求項1又は請求項2記載の吸着剤を含有する混合物の粒状体を焼成してなるアンチモン用粒状吸着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排水中に含まれるアンチモンを分離回収するのに有用なアンチモン用吸着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】アンチモンはInSb、AlSbなどの化合物半導体や、バリスタなどの電子部品の原料として、また樹脂などの難燃剤として利用されており、使用量が増加してきた。しかし、単体及び化合物の毒性が強いことから工業排水中に含まれるアンチモンが社会問題として取り上げられるようになってきた。アンチモン含有排水からアンチモンを分離する方法として、従来より液中に共存する他の金属と共に沈殿させる共沈法や、塩化鉄、硫酸鉄などを添加しアルカリ性領域で処理する凝集沈殿法などが知られているが、効果的な方法でないとして、アンチモン含有排水に反応条件形成処理と沈殿生成処理とを順次行い、排水中に生成した沈殿を固液分離処理してアンチモンを処理水中より除去する方法が提案された（特開平6-217466）。

【0003】

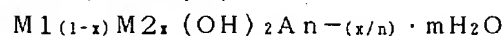
【本発明が解決しようとする課題】しかしながら上記処理方法では沈殿剤を添加するため汚泥が発生し、その処理が問題となったり、沈殿を処理液から分離しなければならず操作が煩雑である。本発明は、汚泥が発生せず、簡単な操作によりアンチモン含有排水からSbを分離・回収できる吸着剤を提供することを課題とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は無機イオン交換体を応用できないか鋭意検討し、アンチモンイオンは+3又は+5の価数が安定であるから、水溶液中におけるアンチモンは当初陽イオン交換性無機イオン交換体で吸着でき得るであろうと考えていたが、意外にも陰イオン交換性無機イオン交換体が水溶液中のアンチモンの吸着能に優れることを見だし、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は陰イオン交換性無機イオン交換体からなるアンチモン用吸着剤並びにヒドロゾル又は粘土鉱物の少なくとも一種及び前記吸着剤を含有する混合物の粒状体を焼成してなるアンチモン用粒状吸着剤である。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における無機イオン交換体は陰イオン交換性を持っていればよく、製造法や処理法に制限はない。好ましい無機イオン交換体は金属含水酸化物、金属複水酸化物及び金属複水酸化物の焼成物である。好ましい金属含水酸化物の具体例として、含水酸化ベリリウム、含水酸化マグネシウム等の2価金属の含水酸化物；含水酸化アルミニウム、含水酸化ガリウム、含水酸化インジウム、含水酸化鉄、含水酸化マンガン、含水酸化ランタン、含水酸化ビスマス等の3価金属の含水酸化物；含水酸化ケイ素、含水酸化チタン、含水酸化ジルコニウム、含水酸化セリウム等の4価金属の含水酸化物等がある。なお、上記含水酸化物は、水和酸化物、水酸化物、酸水和物、水和物又はオキシ酸化物とも表現されることがあるが、全て同義である。また、金属含水酸化物における水酸基の一部が硝酸イオンや硫酸イオンなど他の陰イオンと置換した化合物であっても、陰イオン交換性を示すものは本発明における金属含水酸化物と同様に使用できる。

【0006】好ましい金属複水酸化物として、下記一般式で表されるハイドロタルサイト化合物があり、最も好ましい化合物としてマグネシウム-アルミニウムハイドロタルサイトがある。



(M1は2価の金属であり、M2は3価の金属であり、Xは0より大きく0.5以下の数であり、An-は炭酸イオン、硫酸イオン等のn価の陰イオンであり、mは正数である。)

【0007】好ましい金属複水酸化物の焼成物はハイドロタルサイト化合物の焼成物であり、これはハイドロタルサイト化合物を約500℃以上で焼成し、炭酸根や水酸基を脱離させることにより容易に得られる。

【0008】本発明の吸着剤は粉末であるため、アンチモン含有水溶液に接触させた後の分離が煩雑である。分離を容易にするため、あるいは、カラムに充填し、アンチモン含有水溶液を連続的に通液する連続的処理法を可能にするためには、粒状に成型することが好ましい。粒状に成型する方法として、セルロースや合成高分子等の有機系結合剤を用いて成型する方法もあるが、有機系高分子を用いた場合には、耐熱性が不十分であり、イオン交換処理により粒状体間の融着や崩壊が起こる。そこで、ヒドロゾル及び粘土鉱物のうち少なくとも一種と本発明の吸着剤を含有する混合物の粒状体を焼成することによりアンチモンの吸着能に優れた粒状吸着剤を得ることができる。

(粒状吸着剤)本発明の粒状吸着剤は、上記吸着剤と、ヒドロゾル及び粘土鉱物のうち少なくとも一種を含有する混合物の粒状体を焼成してなる粒状吸着剤である。

【0009】(ヒドロゾル)本発明に用いるヒドロゾルは、水中に固体の無機系コロイド粒子が分散した懸濁液である。ヒドロゾルとして好ましい具体例はシリカ、ア

ルミナ、ジルコニアまたはチタニア等を固体の無機系コロイド粒子の主成分とする懸濁液がある。これらの中でも、シリカまたはアルミナを固体の無機系コロイド粒子の主成分とする懸濁液、すなわち、シリカゾルまたはアルミナゾルを用いると機械的強度に優れた粒状吸着剤が得られるので好ましい。ヒドロゾルの固形分（ヒドロゾルから生成される金属酸化物）の濃度は、特に制限はなく、また、ヒドロゾルの配合量は、用いる吸着剤の粒径等を考慮して、適宜調整すればよいが、ヒドロゾルの好ましい配合量は、本発明の吸着剤100重量部（以下、部と略す）当り、ヒドロゾルの固形分（ヒドロゾルから生成される金属酸化物の重量に換算される量）として0.3～60部、より好ましくは0.5～30部、最も好ましくは1～20部とするのがよい。配合量が0.3部未満では、粒状物の機械的強度が低下し、60部より多いと、粒状物のアンチモンイオンの交換特性が著しく低下する恐れがある。

【0010】（粘土鉱物）本発明に用いる粘土鉱物としては、例えば、セピオライト、ベントナイト、カオリン、珪藻土、木節粘土および蛙目粘土等があり、可塑性及び乾燥または焼成による収縮及び強度の増大を示すケイ酸塩系の化合物であればよい。粘土鉱物の配合量は、本発明の吸着剤100部当り、1～70部、より好ましくは2～40部である。配合量が1部未満では、粒状物の機械的強度が低下し、70部より多いと、粒状物のアンチモンイオンの交換特性が著しく低下する恐れがある。

【0011】（成型方法）本発明の粒状吸着剤は、粒状物を得るための一般的な成型工程により得ることができ、例えば、配合、混合・混練、造粒及び焼成の各工程を経て成形される。まず、混合・混練工程について説明する。混合・混練工程において、本発明の吸着剤及び／またはヒドロゾルを混合する。このとき、混合・混練操作を容易にするために、必要に応じて適量の水、或いはシランカップリング剤等を添加してもよい。混合順序については任意であり、各成分を均一に混合すればよい。混合・混練操作の一例としては、例えば本発明の吸着剤に上記ヒドロゾルを添加し、ニーダー等により均一に混合した後、更に適量の水を添加し湿式混合すればよい。造粒方法についても特に制限はないが、工業的規模において歩留りや再現性等に優れた、押し出し造粒法を用いることが好ましい。なお、得られた造粒物を通常の遠心回転方式等により球状に整粒するとよい。その後、整粒された造粒物を焼成し、十分な機械的強度を付与することにより、粒状物を得る。このときの焼成条件は、吸着剤の種類及び粒径、粘土鉱物及びヒドロゾルの種類及び配合量等により異なるが、焼成時の最高焼成温度を250℃以上で、かつ吸着剤の融点以下の温度とするのがよい。焼成温度が250℃未満では、粒状物の機械的強度が低下し、融点より高いと、粒子が互いに融着したり、場合によってはアンチモンイオンの交換特性が著し

く低下する場合がある。また、最高焼成温度の保持時間を1～8時間、より好ましくは2～6時間とするのがよい。

【0012】（使用方法）本発明の吸着剤又は粒状吸着剤を用いてアンチモンイオン含有水溶液中のアンチモンを吸着するには、本発明の吸着剤又は粒状吸着剤をアンチモン含有水溶液と接触させればよい。吸着剤は粉末状であるため、カラム等に充填してアンチモン含有水溶液を通液する方法は、圧力損失が大きく好ましくなく、バッチ式が好ましい。粒状吸着剤は、接触方法に特に限定はなく、バッチ式、カラムを用いた連続式のいずれでもよい。吸着剤又は粒状吸着剤とアンチモン含有水溶液を接触させる好ましい時間は、処理すべき対象により一概には決められないが、数分から数時間、場合によっては数日である。また、両者を接触させる温度に特に限定はないが、イオン交換反応を速めるために高いほうがよく、例えば、30℃から90℃が好ましい。アンチモン含有水溶液の好ましいPH値は2～12である。この範囲のPH値に調製したアンチモン含有水溶液を用いると、本発明の吸着剤又は粒状吸着剤の能力を十分に発揮できる。本発明の吸着剤及び粒状吸着剤は、アンチモン含有排水、例えばアンチモン使用施設からの排水や、原子力発電所など原子力施設から排出される放射性アンチモンの処理などの水処理用等として各種の分野において有用である。

【0013】

【作用】水溶液中においてアンチモンイオンがどのような化学種として存在しているかについて、十分に明確になっていないが、5価のアンチモンはpH2から8の水溶液中において、 $\text{Sb}_{12}(\text{OH})_{64}^{4-}$ 、 $\text{Sb}_{12}(\text{OH})_{65}^{5-}$ 、 $\text{Sb}_{12}(\text{OH})_{66}^{6-}$ 、として存在しているという研究報告がある。この報告を考慮すると、アンチモンは水溶液中において加水分解を受けて上記の陰イオン集団或いは $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 等として存在していると推定される。従来の無機イオン交換体に関する概念からは、無機イオン交換体が上記のような大きなイオン集団を吸着できるとは到底考えられないが、本発明の吸着剤においてはアンチモンの吸着に際して通常のイオン吸着能以外の特殊な要因が作用しているものと推察される。

【0014】

【実施例及び比較例】実施例1

Sbの濃度が100ppmとなるように水に $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ を溶解し、水酸化ナトリウム溶液でpHを7～12の範囲で調節した水溶液50mlに、吸着剤として含水酸化ジルコニウム（東亜合成株式会社製IXE-800）0.5gを添加し、40℃で48時間振とうした。ついで、濾過し、濾液のpHを測定し、Sb濃度を誘導結合高周波プラズマ発光分光装置（島津製作所株式会社製ICPS-1000III）で定量した。この値と、吸着前のSb

濃度よりSbの分配係数(Kd)を以下の式で求めた。

【0015】

【数1】

$$Kd = \frac{C_0 - C_f}{C_f} \times \frac{V}{m}$$

【0016】ここで、C0は吸着前の濃度、Cfは吸着後の濃度、Vは溶液の体積、mは吸着剤の質量である。吸着率とlog Kd (Kdの常用対数値)の関係は表1に示す通りである。

【0017】

【表1】

吸着率 (%)	log Kd
1	0
10	1
50	2
90	3
99	4
99.9	5

【0018】実施例2、3

吸着剤として含水酸化ジルコニウム(平均粒子径: 1 μm、第一稀元素化学工業株式会社製商品記号: EP/実施例2)、あるいは含水酸化ジルコニウム(平均粒子径: 0.2 μm、第一稀元素化学工業株式会社製商品記号: UEP/実施例3)を用いた以外は実施例1と同じ方法でSbの吸着試験を行った。

【0019】実施例4

吸着剤として含水酸化チタン(東亜合成株式会社製商品名: IXE-1400)を用いた以外は実施例1と同じ方法でSbの吸着試験を行った。

【0020】実施例5

吸着剤としてオキシ水酸化硝酸ビスマス(東亜合成株式会社製商品名: IXE-500)を用いた以外は実施例

1と同じ方法でSbの吸着試験を行った。

【0021】実施例6

吸着剤としてハイドロタルサイト焼成物(東亜合成株式会社製商品名: IXE-700)を用いた以外は実施例1と同じ方法でSbの吸着試験を行った。

【0022】実施例7

実施例1で得た吸着剤1500g、固形分20%のアルミナゾル(日産化学株式会社製、アルミナゾル520)1080gをニーダーで30分間混練した。その混練物を2軸式押し出し造粒機で造粒し、約1mmφの棒状顆粒物を得た。ついで、整粒機で粒状化し、粒状物を得た。この粒状物を300℃で4時間焼成し、粒状吸着剤を得た。得られた粒状吸着剤を用い、実施例1と同じ方法でSbの吸着試験を行った。得られた粒状吸着剤は耐熱性及び機械的強度が優れているので、上記の吸着試験を行っても粒状体間の融着や崩壊は全く起こらなかった。

【0023】比較例1

吸着剤として弱塩基性陰イオン交換樹脂(ロームアンドハース社製商品名: アンバーライトIRA-68)を用い、実施例1と同じ方法でSbの吸着試験を行った。

【0024】上記の吸着試験結果を図1に示した。この図からわかるように、本発明の吸着剤及び粒状吸着剤のアンチモンに対する分配係数は高く、従来の陰イオン交換樹脂に比較して著しく高いアンチモンの吸着能を有している。

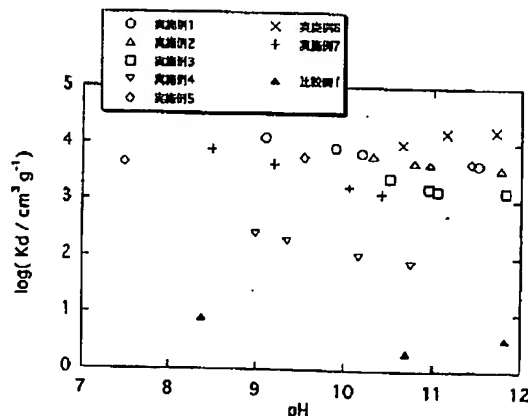
【0025】

【発明の効果】本発明の吸着剤及び粒状吸着剤は水溶液中のアンチモンに対する吸着能に優れており、汚泥を発生させず、簡単な操作によりアンチモン含有排水からSbを分離・回収できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～7及び比較例1の結果を、分配係数(log Kd)とアンチモン含有水溶液のpHの関係として示したグラフである。

【図1】



PAT-NO: JP411216356A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11216356 A
TITLE: ANTIMONY ADSORBENT
PUBN-DATE: August 10, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KASUGA, FUMINORI	N/A
YAMAMOTO, NORIYUKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOAGOSEI CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10034211

APPL-DATE: January 30, 1998

INT-CL (IPC): B01J020/02, B01J041/10 , C02F001/42 , C02F001/62

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To separate and recover Sb from waste water containing antimony without producing sludge by a simple operation by preparing an antimony adsorbent useful in separating and recovering antimony contained in the waste water from an anion exchange inorganic ion exchanger.

SOLUTION: In removing antimony from a treatment water containing antimony used for compound semiconductors such as InSb, AlSb or the like, raw material for electronic parts such as varistor or the like, flame retardant for resin or the like, an adsorbent for antimony comprising an anion exchange inorganic ion exchanger is used. In this case, the anion exchange inorganic ion exchanger is preferably metal hydroxide metal double hydroxide or a burned product of metal double hydroxide. This adsorbent is produced by burning granules of a mixture containing at least one kind of hydrosol and clay mineral and an anion exchange inorganic ion exchanger.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO